

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁶ : A61K 7/48, 7/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17588 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1996 (13.06.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01801 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. December 1995 (06.12.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 45 064.8 7. December 1994 (07.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LANCASTER GROUP AG [DE/DE]; Ludwig-Bertram-Strasse 8 + 10, D-67059 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOLZ, Karin [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). ZASTROW, Leonhard [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). STANZL, Klaus [DE/US]; 47 Wyndham Close, White Plains, NY 10605 (US). BRAUNAGEL, Alfred [DE/DE]; Ulrichstrasse 55, D-55128 Mainz (DE). (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BY, CA, CZ, FI, HU, IS, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: COSMETIC KAOLIN-CONTAINING PREPARATION (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE KAOLINHALTIGE ZUBEREITUNG (57) Abstract <p>The invention contains a cosmetic kaolin-containing preparation which is in the form of a mask, lotion, gel or cream of non-sticky and non-plastic consistency and which contains a mixture of white kaolin with a high kaolinite content and spherical inorganic particles of a particle size of less than 5 µm, in a proportion of spherical particles to kaolin mixture of between 0.5 and 10 wt %, as well as a cosmetic treatment composition. The proportion of the kaolin/spherical particle mixture relative to the total composition is in a range of more than 2 to 65 wt %. The viscosity of the total composition with a portion of kaolin/spherical particles is between 2000 cps and more than 15,000 cps greater than a similar composition containing only kaolin without any spherical particles. The difference in viscosity increases as the portion of kaolin/spherical particles increases. The novel preparation, which is pleasant to the touch and non-irritant, enables high kaolin contents to be attained and is advantageously used in masks and gels.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine kosmetische kaolinhaltige Zubereitung als Maske, Lotion, Gel oder Creme mit nichtklebriger und nichtplastischer Konsistenz und mit einem Gehalt an einer Mischung aus weißem Kaolin mit hohem Kaolinitgehalt und sphärischen anorganischen Teilchen, die eine Teilchengröße von kleiner als 5 µm haben, in einem Anteil der sphärischen Teilchen an der Kaolinmischung von 0,5 bis 10 Gew.-%, sowie einer pflegenden kosmetischen Zusammensetzung, wobei der Anteil der Mischung Kaolin/sphärische Teilchen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, im Bereich von mehr als 2 bis 65 Gew.-% liegt; und die Viskosität der Gesamtzusammensetzung mit einem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen liegt um 2.000 cps bis mehr als 15.000 cps höher als eine gleiche Zusammensetzung mit nur Kaolin ohne sphärische Teilchen, wobei die Viskositätsdifferenz mit höherem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen steigt. Die neue Zubereitung mit angenehmer Weichheit und entzündungswidriger Wirkung läßt hohe Kaolingehalte mit besonders vorteilhaftem Einsatz bei Masken und Gelen zu.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung

5 Die Erfindung betrifft neue kaolinhaltige Zubereitungen, die in der Kosmetik in Form von Emulsionen oder Gelen eingesetzt werden können.

Es ist bekannt, Kaolin bestimmten dermatologischen Zubereitungen zuzusetzen und damit eine gewisse entzündungswidrige Wirkung zu erzielen. Für die Kosmetik sind bisher nur Kaolin-
10 zusätze bis zu maximal 2 Gewichts-% bei gleichbleibend gutem Hautgefühl möglich gewesen, da über diese Grenze hinaus die Emulsion zu starken Verklumpungen neigte und ein höherer Zusatz zur Verstumpfung der Emulsion führte, was im Kosmetikbereich nicht tolerierbar war.
15

Aus der EP-B-406657 sind plättchenförmige Substrate bestimmter Größe aus z. B. Zeolith, Glimmer oder Glas bekannt, die einen Anteil sphärischer Teilchen zur Verhinderung der Agglomeration enthalten.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Zubereitungen für die Kosmetik zu entwickeln, die neben der pflegenden Wirkung eine im erhöhten Maße entzündungswidrige Wirksamkeit haben und zugleich ein besonders angenehmes Hautgefühl vermitteln.

25 Erfindungsgemäß besteht die kosmetische kaolinhaltige Zubereitung aus

(a) einer Mischung von weißem Kaolin, der einen hohen Kaolinitgehalt hat, vorzugsweise von mehr als 85 Gew.-%, insbesondere von mehr als 95 Gew.-%, modifiziert mit sphärischen anorganischen Teilchen, die eine Teilchengröße von kleiner als
30 5 μm haben, in einem Anteil der sphärischen Teilchen an der Kaolinmischung von 0,5 bis 10 Gew.-%, und

(b) einer pflegenden kosmetischen Zusammensetzung der Gruppe Emulsionen und Emulsionsgrundlagen für Lotionen, Cremes, Masken; Gele und Gelgrundlagen für Lotionen, Cremes, Masken;
35 wobei der Anteil des Gemisches Kaolin/sphärische Teilchen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, im Bereich von mehr als

2 bis 65 Gew.-% liegt.;

und wobei die Viskosität der Gesamtzusammensetzung mit dem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen um 2000 cps bis mehr als 15.000 cps höher liegt als eine gleiche Zusammensetzung mit nur Kaolin ohne sphärische Teilchen, wobei die Viskositäts-
5 differenz mit höherem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen steigt.

Ein erfindungsgemäßes Merkmal besteht weiterhin darin, daß die genannten kosmetischen Formulierung ein besonders
10 angenehmes Hautgefühl und eine nichtklebrige und nichtplastische Konsistenz haben.

Besonders vorteilhaft sind solche Kaolingemische, denen der Anteil der sphärischen Teilchen 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt. Weiterhin ist vorteilhaft, wenn die Teilchengröße der sphärischen
15 Teilchen im Bereich von 0,1 bis 3 μm liegt, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 μm .

Der Anteil des modifizierten Kaolingemisches (Gemisch Kaolin/sphärische Teilchen) ist im gesamten Bereich von etwa 2 bis etwa 65 Gew.-% einsetzbar, jedoch ist es besonders vor-
20 teilhaft, wenn das modifizierte Kaolingemisch im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% liegt, obwohl auch noch höhere Gehalte insbesondere bei Pudern möglich sind.

Überraschenderweise kann durch Formulierung eines Kaolingemisches mit geringem Anteil an sphärischen anorganischen
25 Teilchen, wie z. B. amorphem Siliciumdioxid, nicht nur eine Verbesserung der Agglomerierung innerhalb der Kaolinsuspension erreicht werden, sondern es wird die Einarbeitung des Kaolins in eine kosmetische Zusammensetzung wie z. B. eine Emulsion, in einem so hohen Anteil möglich, wie dies vom Fachmann nicht
30 zu erwarten war. Das eingesetzte Kaolin, das einen Durchmesser der Plättchen im Bereich von 0,2-1 μm hat, bildet mit den nahezu gleich großen SiO_2 -Teilchen keine übergeordnete Makrostruktur aus, wodurch der bekannte Zustand der Plastizität von Tonen vermieden wird, und eine niedriger viskose Dispersion
35 erhalten wird gegenüber einem üblichen Gemisch aus Kaolin und wäßrigen kosmetischen Zusatzstoffen, die zu Gemischen mit

Plastizitätserscheinungen führen.

Weiterhin wird synergistisch, das "feeling" der Gesamtzubereitung auf der Haut durch ein bisher nicht erreichtes Weichheitsgefühl erhöht, damit der kosmetische Effekt vergleichbarer Produkte übertroffen und zugleich eine wesentliche entzündungswidrige Wirksamkeit erzielt.

Ein weiterer Überraschender Effekt ist bei Gelen darin zu sehen, daß bereits die Einbeziehung von 2,5 bis 3 Gew.-% des modifizierten Kaolins in eine Gelmischung die Klebrigkeit des Gels stark verringert und die schlechte Spreitbarkeit bestimmter Gele wesentlich erhöht. Dadurch wird der Anwendungsbereich von Gelen in der Kosmetik erweitert.

Die Viskosität von erfindungsgemäßen kosmetischen Formulierungen z.B. als kosmetische Maske liegt beispielsweise bei einem Anteil des Gemisches Kaolin/sphärische Teilchen an der Gesamtzusammensetzung von 2,5 Gew.-% um etwa 2000 cps niedriger als bei einer gleichen Mischung ohne die sphärischen Teilchen; sie liegt bei 30 Gew.-% um etwa 15.000 cps niedriger und bei 45 Gew.-% um wesentlich mehr als 15.000 cps niedriger. Die Messung erfolgte mit einem Brookfield Viskosimeter RVT/DVII mit den entsprechenden Spindeln C, resp. D, resp. E, resp. F. Mit Spindel F war die Viskosität der Mischung mit reinem Kaolin ohne sphärische Teilchen bei 45 Gew.-% Zusatz über 65.000 cps und nicht mehr meßbar, während sie beim Gemisch Kaolin/sphärische Teilchen (45 Ge.-%) etwa 52.000 cps betrug.

Vorteilhaft für die erfindungsgemäßen Zubereitungen kann es sein, daß die Zubereitung das modifizierte Kaolingemisch verkapselt in üblichen Liposomen oder - noch günstiger - in asymmetrischen lamellaren Aggregaten enthält, wobei diese Aggregate aus Phospholipiden und mit Sauerstoff beladenes Fluorcarbon oder Fluorcarbongemisch bestehen und deren Gehalt an Fluorcarbon im Bereich von 0,2 bis 100 % Gewicht/Volumen liegt, wobei das Phospholipid einen Phosphatidylcholingehalt von mehr als 30 bis 99 Gewichts-% hat, und wobei diese Aggregate eine Hautpenetration in Abhängigkeit von der kritischen Löslichkeitstemperatur der Fluorcarbone besitzen.

Die Aggregate können auch zusätzlich allein nur mit Sauerstoff beladen in der kosmetischen Zubereitung vorliegen.

Diese Aggregate sind Sauerstoffträger und ermöglichen ein Penetrieren des Sauerstoffs in die Haut und damit eine bessere Versorgung der Haut mit Sauerstoff. Die Herstellung dieser Aggregate erfolgt durch Hochdruckhomogenisierung von Phospholipiden, wie Sojalecithin und Eilecithin oder synthetischen Phospholipiden oder teilhydrierten Phospholipiden, die einen Phosphatidylcholingehalt von mehr als 30 Gew.-% bis 99 Gew.-% haben, mit perfluorierten oder hochfluorierten Kohlenstoffverbindungen oder Gemischen davon, die in der Lage sind, Gase, wie Sauerstoff und Kohlendioxid zu transportieren. Darin können neben Phosphatidylcholin auch Lysolecithine im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 Gew.-% und/oder geladene Phospholipide wie Phosphatidylethanolamin, n-Acetylphosphatidylethanolamin oder Phosphatidsäure im Konzentrationsbereich 0,1 bis 30 Gew.-% vorhanden sein.

Im Unterschied zu den bekannten wäßrigen Liposomen (Vesikel) tragen diese Phospholipid-stabilisierten Aggregate in ihrem Kern hydrophobe Fluorcarbone, die zum Transport von Sauerstoff befähigt sind. Ihre grenzflächenchemische Stabilisierung erfolgt primär durch eine Monolayer mit inverser Anordnung und gegebenenfalls ein sich daran anschließender Aufbau von Bilayer-Schichten. Wegen der Besonderheit ihrer strukturellen Anordnung werden diese neuartigen Aggregate als asymmetrische lamellare Sauerstoff-Carrier bezeichnet. Ihre außergewöhnliche kolloidchemische Stabilität ist vermutlich auf die lamellare Struktur und auf die Oberflächenladung der Aggregate zurückzuführen. Letztere ist auf die Auswahl geeigneter Phospholipide beziehungsweise deren Mischungen natürlicher wie auch synthetischer Provenienz zurückzuführen. In erster Linie sind für eine vorteilhafte Wirkung in diesem Sinne Phospholipide, insbesondere Phosphatidylcholin im genannten Konzentrationsbereich von 30 bis 99 % in Verbindung mit Lysolecithinen der Konzentration von 0,1 bis 10 % und/oder geladenen Phospholipiden im Konzentrationsbereich 0,1 bis 30 Gew.-% verantwort-

lich. Die angesprochene Wirkung der Phospholipide wird durch entsprechende negative Zeta-Potentiale und durch die Messung von Ladungsdichten (bei Titration mit einem kationischen Polyelektrolyten) verifiziert. Wesentlich für den Einsatz der Fluorcarbon-Aggregate ist die Hautpenetration in Abhängigkeit von der kritischen Löslichkeitstemperatur der aus gewählten Fluorcarbone oder Fluorcarbongemische (für den Einsatz asymmetrischer lamellarer Aggregate s.a. DE-B-42 21 255).

Der Anteil der mit der modifizierten kaolinhaltigen Mischung beladenen Aggregate kann im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% liegen, bezogen auf die Gesamtzubereitung, und liegt vorteilhaft im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 15 bis 30 Gew.-%.

Wie bereits ausgeführt, können auch übliche Liposome als Transportsystem für das modifizierte kaolinhaltige Gemisch innerhalb der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzt werden. Liposome sind vollständig geschlossene Lipid-Bilayer-Membranen, die ein wäßriges Volumen eingeschlossen enthalten. Liposome können unilamellare Vesikel sein (die eine Einzelmembran-Bilayer besitzen) oder multilamellare Vesikel (Onion-ähnliche Strukturen, gekennzeichnet durch Mehrfachmembran-Bilayer, von denen jede von der nächsten durch eine wäßrige Schicht getrennt ist). Die Bilayer besteht aus zwei Lipid-Monolayern, die einen hydrophoben "Schwanz"-Bereich und einen hydrophilen "Kopf"-Bereich haben. Die Struktur der Membran-Bilayer ist so, daß die hydrophoben (unpolaren) "Schwänze" der Lipidmonolayer sich in Richtung des Zentrums der Bilayer orientieren, während sich die hydrophilen "Köpfe" in Richtung der wäßrigen Phase orientieren.

Die Herstellung von Liposomen, aus gesättigten und ungesättigten Lipiden, ist in sehr vielen Patenten beschrieben worden, ebenso deren Einsatz als Transportsystem. Die Einarbeitung des modifizierten kaolinhaltigen Gemisches kann auf übliche Weise erfolgen.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche kaolinhaltige Zubereitungen, die ein Produkt des schonenden Aufschlusses durch

Ultraschall und/oder Hochdruckhomogenisierung von Suspensionen oder Dispersionen von Zellen pflanzlicher Stoffe, Bakterien oder Hefen enthalten. Als pflanzliche Stoffe können solche eingesetzt werden, die bisher in der Kosmetik vorteilhaft verwendet wurden, wie Kamille, Aloe vera usw., jedoch auch solche Produkte, wie die Rinde des mexikanischen Hautbaumes (*Mimosa tenuiflora*), mit der ein besonders entzündungshemmendes sauerstoffreiches Produkt erhalten wird.

Als Hefen können Bäckerhefe, Weinhefe, Bierhefe und andere verwendet werden.

Ein besonders vorteilhaftes Aufschlußprodukt rührt aus einem Ultraschallaufschluß mit einer Ultraschall-Durchflußzelle gemäß der DE 42 41 154 her, bei der die Synotrode zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ ihrer Länge in die Durchflußzelle hineinragt, der Winkel der Synotrode im Beschallungsgefäß im Bereich von 80,5 bis 88,5 ° liegt, das Verhältnis der Eintauchlänge der Synotrode (in mm) zum Beschallungsvolumen (in ml) auf einen Wert im Bereich von 1:1,1 bis 1:20 eingestellt ist und das Verhältnis von Eintauchlänge der Synotrode (in mm) zu dem Feststoffanteil des zu beschallenden Mediums (in Masse-%) im Bereich von 1:0,02 bis 1:2,2 liegt.

Die Wirkung der bevorzugten Kombination von asymmetrischen lamellaren Aggregaten, beladen mit dem modifizierten Kaolingemisch und den Aufschlußprodukten pflanzlicher und Hefezellen in einer erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitung ist besonders ausdrucksvoll beim Aufschluß von Superoxiddismutase-reichen Hefen, die einen hohen Gehalt an Superoxiddismutase (SOD) liefern. Da SOD als Radikalfänger in der Haut wirkt und die Reaktion



katalysiert, ist es per se ein besonders vorteilhafter Bestandteil in kosmetischen oder dermatologischen Präparaten. Es können jedoch auch andere Radikalfänger verwendet werden, die sich zur Bindung freier Sauerstoffradikale eignen, beispielsweise Vitamin E.

Geeignete Formen der kosmetischen Zubereitung sind Emul-

sionen, vorzugsweise kosmetische Masken, insbesondere Gesichtsmasken. Bei derartigen Masken liegt der Gehalt der modifizierten Kaolinsuspension vorteilhaft im Bereich von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%. Daneben kann die Emulsion übliche Bestandteile, wie Emulgatoren, Parfümöle, Schutzmittel sowie weitere pflegende Bestandteile enthalten.

Ebenso bevorzugt sind Gele wegen der bereits genannten verbesserten Spreitbarkeit, wobei der Anteil des modifizierten Kaolins vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegt.

Das Gemisch Kaolin/sphärische Teilchen kann auch in Pudern eingesetzt werden; ebenso in pharmazeutischen Zubereitungen.

Die Herstellung der Zubereitung erfolgt im allgemeinen, indem eine Dispersion von gereinigtem weißem Kaolin mit hohem Kaolinitanteil mit einer Dispersion der sphärischen anorganischen Teilchen bei Umgebungstemperatur vermischt wird. Als Dispergiermittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Danach wird die Zubereitung mit der pflegenden kosmetischen Zusammensetzung, sofern diese als Emulsion vorliegt, in einem Emulgator vermischt.

Nach Vermischung der Kaolindispersion mit der Dispersion sphärischer Teilchen, insbesondere mit einer SiO_2 -Dispersion, kann eine Sprühtrocknung erfolgen, und das trockene Produkt kann direkt in die Emulsion eingearbeitet oder gegebenenfalls zuvor in Liposome oder asymmetrische lamellare Aggregate aufgenommen und dann in die Emulsion eingearbeitet werden.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Herstellung von modifiziertem Kaolin (1)

30 l einer Aufschlämmung von 4 kg weißem Kaolin mit einem Kaolinitgehalt von 96 % in Wasser/Ethanol wurde gerührt und nacheinander innerhalb von 30 Minuten zu 40 l einer Aufschlämmung von 4,5 kg monodispersen Siliciumdioxid gegeben und eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde das Produkt auf einem üblichen Sprühturm sprühgetrocknet. Man erhielt ein

Produkt, das direkt für eine Verarbeitbarkeit in kosmetischen Produkten geeignet war.

Beispiel 2

Herstellung von modifiziertem Kaolin (2)

- 5 Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß als Lösungsmittel ein mehrwertiger Alkohol wie Ethylenglycol eingesetzt wurde und die Menge an Kaolin 3,5 kg betrug.

Beispiel 3

- 10 Kosmetische Maske (1)

- Es wurden separat 5 Phasen hergestellt, die nacheinander miteinander vermischt wurden, teilweise unter intensiver Homogenisierung. Dabei wurden die Phasen A bis D bei erhöhter Temperatur (40 bis 70 °C) und die Phase D am Ende bei Umgebungstemperatur eingearbeitet.
- 15

Phase A

| | |
|-----------------|-------|
| Glycerylstearat | 4,1 % |
| Stearinsäure | 1,8 % |
| Cetylalkohol | 1,8 % |

20

Phase B

| | |
|----------------------|-------|
| dest. Wasser | q.s. |
| Carbomer | 0,3 % |
| 25 Propylenglycol | 2,5 % |
| Konservierungsmittel | 0,3 % |

Phase C

| | |
|----------------------|-------|
| Triethanolamin (TEA) | 0,3 % |
|----------------------|-------|

Phase D

- 30 modifizierter Kaolin 30 %
Wirkstoffkomplex Kamille 3 %

Phase E

| | |
|----------|-------|
| Parfümöl | 0,5 % |
|----------|-------|

Beispiel 4

- 35 Kosmetisches Gel

Das Carbomer wurde mit Wasser homogenisiert und dem Homo-

genisat nacheinander TEA, Konservierungsmittel und das modifizierte Kaolin unter Rühren zugesetzt.

| | | |
|---|----------------------|-------|
| | Carbomer | 1,0 % |
| | TEA | 0,8 % |
| 5 | Wasser | q.s. |
| | modifiziertes Kaolin | 2,5 % |
| | Konservierungsmittel | 0,3 % |

Beispiel 5

Kosmetischer Puder

10 Die nachfolgend genannten Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge miteinander vermischt.

| | | |
|----|----------------------|---------|
| | modifizierter Kaolin | 65 % |
| | Magnesiumstearat | 5 % |
| | Seidenprotein | 10 % |
| 15 | Zinkoxid | 5 % |
| | Mais/Reisprotein | 10 % |
| | Farbe | ca. 5 % |

Beispiel 6

Kaolin-beladene Liposome

20 Es wurden mit modifiziertem Kaolin (gemäß Beispiel 1 und 2) beladene Liposome wie folgt hergestellt. Ein Phospholipid wurde in eine Wasser-Kaolin-Suspension eingetragen, wobei der Kaolin gemäß Beispiel 2 hergestellt worden war. Nach guter Homogenisierung wurde unter Rühren Ethanol hinzugegeben und

25 weiter homogenisiert.

| | | |
|--|----------------------|------|
| | Phospholipid | 15 % |
| | modifizierter Kaolin | 7 % |
| | Wasser | q.s. |

Beispiel 7

30 Kaolin-beladene Aggregate

Es wurden mit modifiziertem Kaolin (gemäß Beispiel 1 und 2) beladene asymmetrische lamellare Aggregate wie folgt hergestellt. In Perfluordekalin, vermischt mit Glycerin und Propylenglycol wurde modifiziertes Kaolin unter guter Homogenisierung eingetragen. Ein Phospholipid mit einem Phosphatidylcholingehalt von 50 % wurde in dieses Homogenisat eingerührt und

35

dann Wasser hinzugegeben. Nach guter Homogenisierung standen die mit modifiziertem Kaolin beladenen Aggregate für die weitere Verwendung zur Verfügung.

| | | |
|---|------------------------------|-------|
| | Phospholipid | 25 % |
| 5 | modifizierter Kaolin | 4 % |
| | Florcarbon (Perfluordekalin) | 50 % |
| | Glycerin | 3,5 % |
| | Propylenglycol | 5,0 % |
| | Wasser | q.s. |

10 Beispiel 8

Es wurde wie im Beispiel 7 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß der Anteil an modifiziertem Kaolin 10 % betrug.

Beispiel 9

15 Es wurde wie im Beispiel 7 gearbeitet, wobei zusätzlich zum modifizierten Kaolin mittels des oben beschriebenen Ultraschall-Aufschlußverfahrens aufgeschlossene Bäckerhefe in Form des Zentrifugatüberstandes in das Fluorcarbongemisch homogenisiert wurden.

| | | |
|----|----------------------|-------|
| | Phospholipid | 20 % |
| 20 | modifizierter Kaolin | 5 % |
| | Glycerin | 3,5 % |
| | Propylenglycol | 5 % |
| | Hefe-Aufschluß | 16 % |
| | Perfluordekalin | 40 % |

25 Beispiel 10

Es wurde wie im Beispiel 9 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß ein Aufschlußprodukt der Rinde des mexikanischen Hautbaumes (*Mimosa tenuiflora*) in einem Anteil von 19,5 % eingebracht wurde.

30 Beispiel 11

Sonnenschutzcreme

Nach Homogenisierung bei erhöhter Temperatur der Phasen A und B wurden beide miteinander vermischt und dabei gut homogenisiert. Anschließend wurde die Phase C bei etwa 30 bis 40

35 °C hinzugemischt.

Phase A

| | | |
|---|---------------------|-------|
| | Sorbitansesquioleat | 5,0 % |
| | Cetylalkohol | 4,5 % |
| | Stearylalkohol | 3,5 % |
| 5 | Titandioxid | 3,6 % |

Phase B

| | | |
|----|----------------|-------|
| | Propylenglycol | 2,0 % |
| | Wasser | q.s. |
| | Glycerin | 1,0 % |
| 10 | Titandioxid | 1,9 % |

Phase C

| | | |
|----|--|--------|
| | Konservierungsmittel | 0,3 % |
| | Parfümöl | 0,4 % |
| 15 | mit modifiziertem Kaolin beladene asymmetrische lamellare Aggregate gemäß Beispiel 9 | 30,0 % |

Beispiel 12 und 13

After Sun Gel

20 In das fertige Gel wurden unter Rühren nacheinander die nach Beispiel 9 bzw. 10 hergestellten, mit modifiziertem Kaolin und einem Hefe- bzw. Hautbaumaufschluß beladenen asymmetrischen lamellaren Aggregate, Parfümöl und Konservierungsmittel bei Umgebungstemperatur eingetragen.

| | | |
|----|---|--------|
| 25 | Polyacrylsäure (MG ca. 4 000 000) | 1,0 % |
| | Hydroxyethylcellulose | 0,3 % |
| | Propylenglycol | 3,0 % |
| | Benzoessäure | 0,3 % |
| 30 | modifizierter Kaolin mit Hefe/ Hautbaumaufschluß in Aggregaten | 25,0 % |
| | Parfümöl | 0,3 % |
| | Konservierungsmittel | 0,3 % |
| | Wasser | q.s. |

Beispiel 14

Kosmetische Maske (2)

35 Es wurde wie im Beispiel 3 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß die Menge an modifiziertem Kaolin 12 % betrug.

Beispiel 15

Pharmazeutische Salbe

Nach Homogenisierung und homogener Vermischung der Phasen A und B bei erhöhter Temperatur (etwa 65 °C) wurde die Phase C bei 30 bis 40 °C zugegeben.

Phase A

| | |
|------------------------------------|-------|
| Lanolin | 5,0 % |
| Cetylalkohol | 2,0 % |
| Cetylalkohol und PEG-40 Castor Oil | |
| im Verhältnis 1:1 | 3,0 % |
| Hexyllaurat | 1,5 % |

Phase B

| | |
|----------------------|--------|
| Wasser | q.s. |
| Glycerin | 2,0 % |
| Propylalkohol | 2,0 % |
| modifizierter Kaolin | 45,0 % |

Phase C

| | |
|----------------------|-------|
| Konservierungsmittel | 0,3 % |
|----------------------|-------|

Vergleichsbeispiel 1

Bei einer Gruppe von 10 weiblichen Testpersonen wurde eine kosmetische Hals-Dekollete-Maske aufgebracht. Die Maske A entsprach der des erfindungsgemäßen Beispiels 14. Die Maske B enthielt normalen Kaolin mit einem Kaolinitgehalt von 97 %, wobei der Kaolingehalt infolge Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf 8 % gesenkt werden mußte. Die Bewertung durch die Testpersonen erfolgte nach einer Skala

1 = sehr angenehmes Hautgefühl

2 = angenehmes Hautgefühl

3 = unangenehmes Hautgefühl

4 = sehr unangenehmes Hautgefühl

13

Bewertung in %

| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---------|----|----|----|----|
| | Maske A | 90 | 10 | 0 | 0 |
| 5 | Maske B | 0 | 0 | 80 | 20 |

Daraus ist die deutliche Überlegenheit der erfindungs-
gemäßen Maske zu entnehmen, was das Hautgefühl betrifft. Eine
Gegenüberstellung der entzündungswidrigen Wirksamkeit konnte
wegen der unterschiedlichen Gehalte an Kaolin nicht erfolgen.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

35

1. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lotion, Maske, Creme oder Gel mit besonders angenehmem Hautgefühl mit nichtklebriger und nichtplastischer Konsistenz vorliegt, bestehend aus einer Mischung aus weißem Kaolin mit hohem Kaolinitgehalt und sphärischen anorganischen Teilchen aus Siliciumdioxid oder Titanoxid, die eine Teilchengröße von kleiner als 5 μm haben, in einem Anteil der sphärischen Teilchen an der Kaolinmischung von 0,5 bis 10 Gew.-%, dispergiert in einer wäßrigen kosmetischen Zusammensetzung der Gruppe Emulsionen und Emulsionsgrundlagen für Lotionen, Cremes, Masken; Gele und Gelgrundlagen für Lotionen, Cremes, Masken;

der Anteil der Mischung Kaolin/sphärische Teilchen liegt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, im Bereich von mehr als 2 bis 65 Gew.-%;

die Viskosität der Gesamtzusammensetzung mit einem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen liegt um 2000 cps bis mehr als 15.000 cps höher als eine gleiche Zusammensetzung mit nur Kaolin ohne sphärische Teilchen, wobei die Viskositätsdifferenz mit höherem Anteil Kaolin/sphärische Teilchen steigt.

2. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der sphärischen Teilchen an der Kaolinmischung 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

3. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der sphärischen Teilchen im Bereich von 0,1 bis 3 μm liegt, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 μm .

4. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Mischung Kaolin/sphärische Teilchen 5 bis 30 Gew.-% beträgt.

5 5. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Mischung Kaolin/sphärische Teilchen in asymmetrischen lamellaren Aggregaten enthält, die aus Phospholipiden und mit Sauerstoff beladenem Fluorcarbon oder Fluorcarbongemisch bestehen, wobei der Anteil an Fluorcarbon im Bereich von 0,2 bis 100 % Gewicht/Volumen liegt, mit
10 einem Phosphatidylcholingehalt der Lipidfraktion von 30 bis 99 Gewichts-%, und wobei die Aggregate eine Hautpenetration in Abhängigkeit von der kritischen Löslichkeitstemperatur der Fluorcarbone aufweisen.

15 6. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich allein mit Sauerstoff beladene asymmetrische lamellare Aggregate im Gemisch enthalten sind.

20 7. Kosmetische kaolinhaltige Zubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aggregate neben der Mischung Kaolin/sphärische Teilchen ein Produkt des schonenden Aufschlusses durch Ultraschall und/oder Hochdruckhomogenisierung
25 von Suspensionen oder Dispersionen von Zellen pflanzlicher Stoffe, Bakterien oder Hefen enthalten.

8. Verwendung einer kaolinhaltigen Zubereitung aus einer Mischung aus weißem Kaolin mit hohem Kaolinitgehalt und
30 sphärischen anorganischen Teilchen, die eine Teilchengröße von < 5 µm haben, bei einem Anteil der sphärischen Teilchen an der Kaolinmischung von 0,5 bis 10 Gew.-%, in einer kosmetischen Maske, einem kosmetischen Gel oder einer kosmetischen Creme, wobei der Anteil der Mischung Kaolin/sphärische Teilchen,
35 bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, im Bereich von 2,5 bis 30 Gew.-% liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/DE 95/01801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US,A,5 182 103 (TOSHIHIKO NAKANE) 26 January 1993 see examples 7,33 ----- | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 1996

Date of mailing of the international search report

10.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 95/01801

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-5182103 | 26-01-93 | JP-A- 1308819 | 13-12-89 |
| | | JP-B- 6092288 | 16-11-94 |
| | | JP-A- 63027414 | 05-02-88 |
| | | JP-C- 1849587 | 07-06-94 |
| | | JP-A- 62135411 | 18-06-87 |
| | | JP-A- 63132821 | 04-06-88 |
| | | FR-A- 2594130 | 14-08-87 |
| | | US-A- 5122418 | 16-06-92 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/DE 95/01801

| | | |
|---|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A61K7/48 A61K7/00 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A61K | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US,A,5 182 103 (TOSHIHIKO NAKANE) 26. Januar 1993 siehe Beispiele 7,33 ----- | 1-8 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. April 1996 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10.05.96 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Fischer, J.P. |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 95/01801

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-5182103 | 26-01-93 | JP-A- 1308819 | 13-12-89 |
| | | JP-B- 6092288 | 16-11-94 |
| | | JP-A- 63027414 | 05-02-88 |
| | | JP-C- 1849587 | 07-06-94 |
| | | JP-A- 62135411 | 18-06-87 |
| | | JP-A- 63132821 | 04-06-88 |
| | | FR-A- 2594130 | 14-08-87 |
| | | US-A- 5122418 | 16-06-92 |
| ----- | | | |